

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/064679 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09B 45/16**,  
45/18, 45/20, 45/22, 62/503, 11/08

65843 Sulzbach (DE). **MENZEL, Heidemarie** [DE/DE];  
Gluckstrasse 24, 65812 Bad Soden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01436

(74) Anwalt: **HÜTTER, Klaus**; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Februar 2002 (12.02.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,  
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 06 682.1 14. Februar 2001 (14.02.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

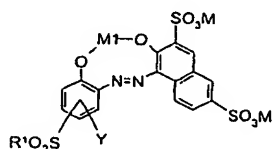
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WUZIK, Andreas**  
[DE/DE]; Dammstrasse 14, 63526 Erlensee (DE).  
**GEISENBERGER, Josef** [DE/DE]; Im Haindell 5,

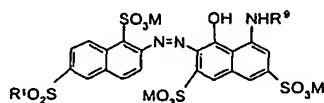
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COLORANT COMPOSITION

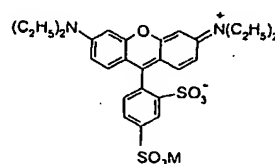
(54) Bezeichnung: FARBMITTELKOMPOSITION



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract: The invention relates to a colorant composition that substantially comprises a colorant of formula (1) and a colorant of formula (2) or (3). The magenta colorant mixture is advantageously used in ink-jet printing and yields storage-stable and water-proof ink formulations.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine Farbstoffmischung, bestehend im wesentlichen aus einem Farbstoff der Formel (1) und einem Farbstoff der Formel (2) oder (3). Die magentafarbene Farbstoffmischung wird vorteilhaft für Tintenstrahl-druck eingesetzt und liefert lagerbeständige und wasserfeste Tintenformulierungen.

WO 02/064679 A1

## Beschreibung

### 5 FARBMITTELKOMPOSITION

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Farbmittel, insbesondere zur Verwendung in Aufzeichnungsflüssigkeiten für Schreib- und Aufzeichnungsgeräte, z.B. für Tintenstrahldruck-Verfahren (Ink-Jet Verfahren).

10

Beim Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druckverfahren, bei dem Tröpfchen der Aufzeichnungsflüssigkeit aus einer oder mehreren Düsen auf das zu bedruckende Substrat gelenkt werden.

Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. die darin enthaltenen Farbstoffe hohen Anforderungen genügen, insbesondere im Hinblick auf Reinheit, Partikelfreiheit, Löslichkeit, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung sowie Leitfähigkeit. Insbesondere werden sehr hohe Anforderungen an die Farbstärke, Farbton, Brillanz und Echtheitseigenschaften wie beispielsweise Lichtechtheit, Wasserechtheit und Reibechtheit gestellt. Eine hohe Lichtechtheit ist insbesondere von großer Bedeutung für Ink-Jet-Anwendungen in Außenbereichen und bei der Herstellung von Ink-Jet Drucken mit photographischer Qualität.

Betrachtet man die Tintenformulierungen beim Mehrfarbendruck, kommt als zusätzliches Problem hinzu, dass die in den Tinten eingesetzten Farbstoffe möglichst genau den drei Primärfarben Gelb, Magenta und Cyan entsprechen müssen. Dabei wird die Auswahl geeigneter Farbstoffe nicht nur durch die benötigte Nuance, sondern auch durch die erforderliche Reinheit des Farbtons und die gewünschte Brillanz der Farbwiedergabe eingeschränkt. Bisher hat man jedoch keine Tintenzusammensetzung entwickeln können, die sämtliche gewünschten Eigenschaften in idealer Weise besitzt und erfolgreich in der Praxis eingesetzt werden kann.

Der Sachverhalt sei am Beispiel von Tinten der Nuance Magenta näher erläutert. In herkömmlichen Tinten auf Basis von wasserlöslichen Magenta-Farbstoffen werden z.B. Direktfarbstoffe, wie C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95 und 227, eingesetzt. Aus Direktfarbstoffen hergestellte Tinten besitzen aufgrund der Substantivität der Direktfarbstoffe eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, bergen aber zwei Nachteile: Durch die geringe Löslichkeit in Wasser kommt es während des kontinuierlichen Druckens oder bei intermittierender Verwendung leicht zur Verstopfung der Düsen durch ausgefallenen Farbstoff. Außerdem wird vermehrt Aggregationsbildung beobachtet, was trübe Nuancen verursacht und so zu unbefriedigender Farbwiedergabe führt.

Andererseits wurde auch die Verwendung saurer Farbstoffe, wie beispielsweise C.I. Acid Red 1, 8, 52, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186 und 245, untersucht, mit dem Ergebnis, dass zwar eine gute Farbwiedergabe erreicht wird, aber die Haltbarkeit der gedruckten Bilder wegen der geringen Licht- und

Wasserbeständigkeit unzureichend ist.

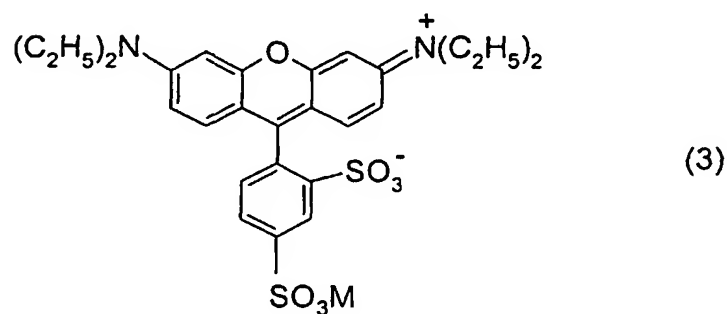
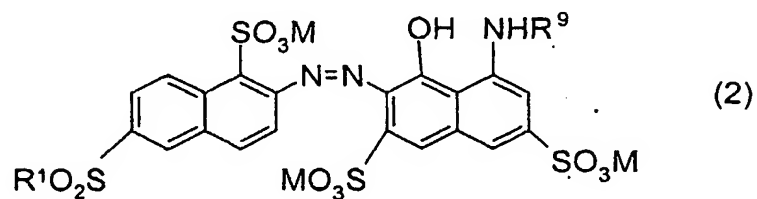
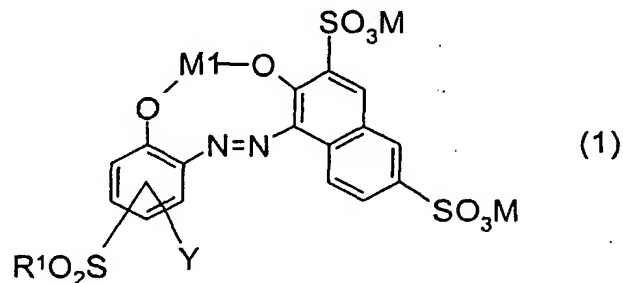
Aus EP-A-0 312 004 sind Aufzeichnungsflüssigkeiten bekannt, die Reaktivfarbstoffe enthalten können. Drucke mit wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen besitzen jedoch meist keine optimale Wasserbeständigkeit, wobei sich die Bildung von Chlorid- oder Sulfat-Ionen durch Hydrolyse der Reaktivgruppen zusätzlich negativ auswirkt.

Neben Farbstoffen können auch hochlichtechte Pigmente als Farbmittel in Ink-Jet Tinten wie z.B. C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 184, 185 oder C.I. Pigment Red 269 eingesetzt werden. Als nachteilig erwies sich, dass wenig brillante Drucke erhalten wurden.

Es besteht somit ein Bedarf an verbesserten Aufzeichnungsflüssigkeiten, welche den bereits bekannten magentafarbenen Tinten insbesondere in Farbton, in der Lagerstabilität und Wasserbeständigkeit überlegen sind und gleichzeitig die weiteren für den Ink-Jet Bereich geforderten Eigenschaften aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die gestellten Anforderungen erfüllt werden können, wenn die nachstehend definierten Farbstoffmischungen eingesetzt werden.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Farbstoffmischungen, bestehend im wesentlichen aus einem Farbstoff der Formel (1) und einem Farbstoff der Formel (2) oder (3)



15    worin

Y    H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy;

R<sup>1</sup>    OM, CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>2</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR<sup>5</sup> oder  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup> bedeutet,

- $R^2$  H,  $SO_3M$ ,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes oder unsubstituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl;  $(C_1-C_6)$ -Acyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe Halogen, OH,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, oder 5-10-gliedrige Heterocyclen mit 1 bis 4 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, darstellen;
- $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander H,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes oder unsubstituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Acyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, Halogen,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, darstellen;
- $R^5$   $(C_1-C_6)$ -Alkyl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes oder unsubstituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_1-C_6)$ -Acyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, Halogen,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, darstellt;
- $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  unabhängig voneinander für H,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder für durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe Halogen, OM,  $NH_2$ ,  $COOCH_3$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl steht;
- $R^9$  für H,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl, ein durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes  $(C_1-C_6)$ -Alkyl;  $(C_1-C_6)$ -Acyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl, ein durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, Halogen,  $NH_2$ , COOM und  $SO_3M$  substituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl, steht,
- M1 für Cu, Co, Ni, Fe, Cr oder 2/3 Al steht; und
- M für Wasserstoff, ein einwertiges Metall-Kation, ein Äquivalent eines mehrwertigen Metall-Kations oder ein gegebenenfalls mit  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy- $(C_1-C_4)$ -alkyl, Hydroxy- $(C_1-C_4)$ -alkyl, Benzyl oder  $(C_6-C_{10})$ -Aryl substituiertes Ammoniumion steht.

M1 steht vorzugsweise für Cu.

M steht vorzugsweise für Wasserstoff, Natrium, Lithium oder Kalium.

Y steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.

R<sup>1</sup> steht vorzugsweise für OH, CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>2</sup> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>.

5 R<sup>2</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, SO<sub>3</sub>M, Methyl, Ethyl, Acetyl, Phenyl, Chlorphenyl, Phenylsulfonsäure, Morpholinyl oder Pyridinyl.

10 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, Hydroxypropyl, Acetyl, Phenyl, Chlorphenyl, Phenylsulfonsäure, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M, CH<sub>2</sub>COOM, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM oder CH<sub>3</sub>CHCOOM.

R<sup>5</sup> steht vorzugsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM.

15 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> stehen vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OM, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> oder COOM.

20 R<sup>9</sup> steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, Benzoyl, Phenyl, oder mit Halogen, COOM oder SO<sub>3</sub>M substituiertes Phenyl oder Benzoyl.

Bevorzugte Mischungsverhältnisse zwischen den Verbindungen der Formel (1) und (2), sowie (1) und (3), bezogen auf Trockengewichte, liegen zwischen 100:1 und 1:100, vorzugsweise zwischen 50:1 und 1:50, insbesondere zwischen 10:1 und 1:10.

25 Die Verbindung der Formel (1) mit SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> in meta-Position zur Azo-Brücke und mit Y gleich H, sowie mit R<sup>1</sup> gleich β-Sulfatoethyl und M1 gleich Cu, ist unter dem Namen C.I. Reactive Red 23 bekannt.

30 Die Verbindung der Formel (2) mit R<sup>1</sup> gleich β-Sulfatoethyl und R<sup>9</sup> gleich Benzoyl ist unter dem Namen C.I. Reactive Red 180 bekannt.

Die Verbindung der Formel (3) ist unter dem Namen C.I. Acid Red 52 bekannt.

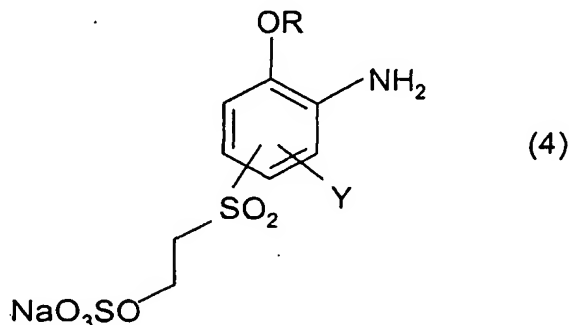
Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Mischung aus C.I. Reactive Red 23 und C.I. Reactive Red 180, oder aus C.I. Reactive Red 23 und C.I. Acid Red 52. Bevorzugte Mischungsverhältnisse sind 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:5 bis 5:1, jeweils bezogen auf Trockenmischungen.

- 5 Es kann auch vorteilhaft sein, eine Mischung aus den Farbstoffen der Formeln (1), (2) und (3) einzusetzen, wobei entweder (2) oder (3) als Nuancierfarbstoff in den nachstehend genannten Mengenverhältnissen eingesetzt wird.

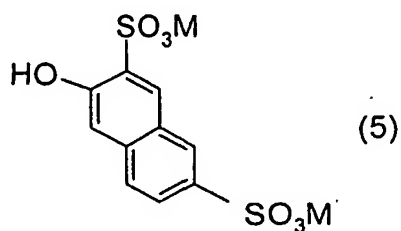
- 10 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können, abhängig von den eingesetzten Farbstoffen, zusätzlich noch ein Nuancierfarbmittel enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 1, 8, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245 und 289; C.I. Reactive Red 21, 22, 35, 63, 106, 107, 112, 113, 114, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 137, 160, 161, 174; C.I. Pigment Red 122, 176, 184, 185 und 269. Das
- 15 Nuancierfarbmittel ist vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gesamtmischung, enthalten.

- 20 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können hergestellt werden, indem man die Farbstoffe der Formeln (1) und (2), bzw. (1) und (3) und ggf. das Nuancierfarbmittel in den angegebenen Mischungsverhältnissen in Form der trockenen Pulver, ihrer Lösungen, wasser- oder lösemittelfeuchten Presskuchen oder Masterbatche miteinander mischt.

- 25 Farbstoffe der Formel (1) können hergestellt werden, indem man das Anilinderivat der Formel (4)

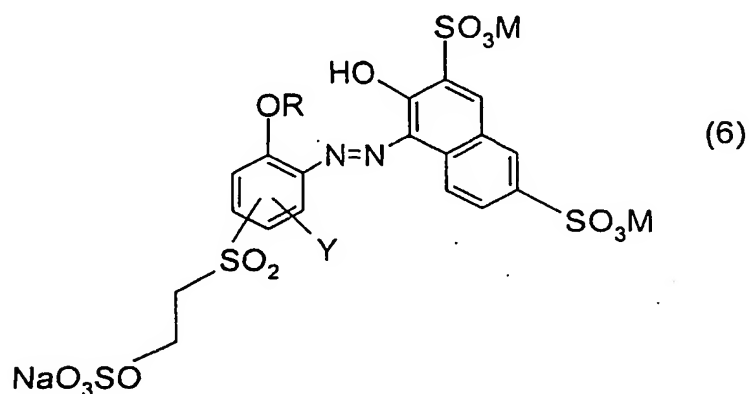


worin R ein Alkylrest, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl, diazotiert und das daraus entstehende Diazoniumsalz mit einer Verbindung der Formel (5)

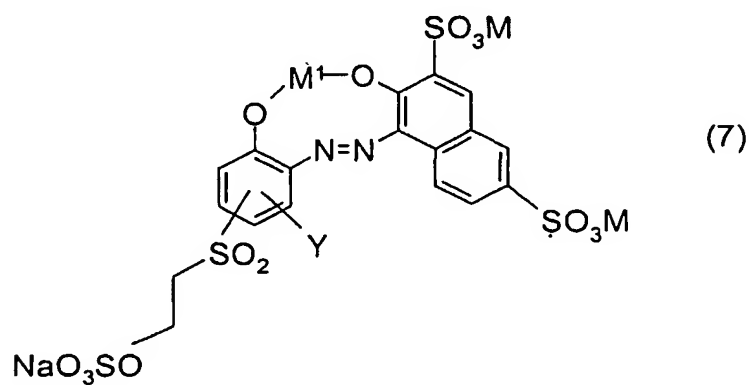


5

kuppelt und die entstandene Verbindung der Formel (6)



10 zur Komplexierung mit einer Metallsalz-Lösung zum Farbstoff (7) umsetzt.

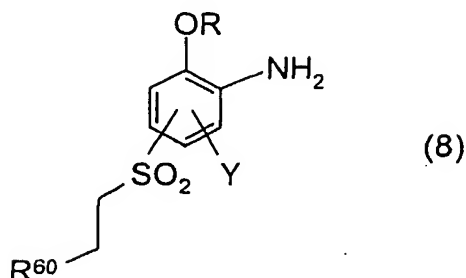


Abschließend erfolgt die Reaktion mit dem entsprechenden Nucleophil zum

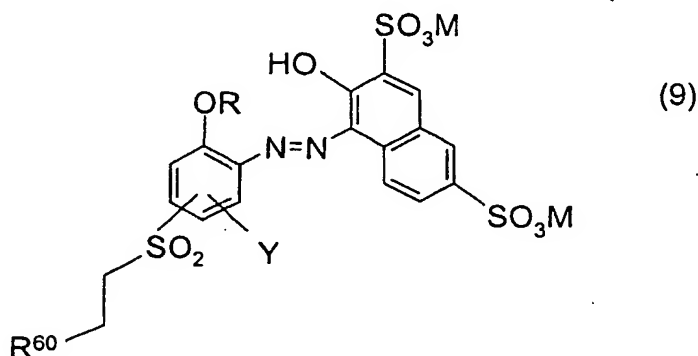
15 Farbstoff der allgemeinen Formel (1).



Alternativ besteht die Möglichkeit, zuerst das Amin (4) mit einem Nucleophil zur Verbindung (8)



- 5 umzusetzen, worin  $R^{60}$  die Bedeutung  $OR^2$ ,  $NR^3R^4$  oder  $SR^5$  hat, dann zu diazotieren und auf den Baustein (5) zu kuppeln und die Monoazo-Verbindung (9)



- 10 zu erhalten, die anschließend noch zu (1) metalliert wird.

Die erwähnten Diazotierungs- und Kupplungsschritte können nach üblichen Methoden durchgeführt werden.

- 15 Die Diazotierung wird bevorzugt in wässriger Lösung oder Suspension mit Natriumnitrit bei Temperaturen von 0 bis 10°C und einem pH-Wert zwischen 1 und 3 durchgeführt.

- 20 Die Azokupplung wird bevorzugt in wässriger Lösung oder Suspension bei Temperaturen von 0 bis 20°C und einem pH-Wert zwischen 4 und 10 durchgeführt.

Die molaren Verhältnisse zwischen dem jeweiligen Diazoniumsalz und der jeweiligen Kupplungskomponente betragen vorzugsweise 1: (0,8 bis 2).

Die Komplexierung mit dem Metall  $M^1$  geschieht zweckmäßigerweise durch Zugabe einer wässrigen Metallsalzlösung, z.B. einem Metallsulfat, -chlorid, -bromid, -hydrogensulfat, -bicarbonat oder -carbonat.

- 5 Die Farbstoffe können auch durch das kontinuierliche Mischen von äquivalenten Mengen der Ausgangsprodukte in Form wässrig-saurer oder wässrig-alkalischer Lösungen in z.B. Mischdüsen und Durchflußreaktoren, ggf. mit einer Nachreaktionsphase in einem Reaktionskessel, dargestellt werden.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der genannten Mischungen zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien (z.B. Polyester, Seide, Wolle, Mischgewebe), insbesondere zur Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf verschiedenen Aufzeichnungsmedien, sowie zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse.
- 15 Für den Einsatz in Aufzeichnungsflüssigkeiten werden die beschriebenen Farbstoffe den genannten Anforderungen entsprechend aufbereitet. Die Farbstoffe können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wässrigen Reaktionsgemischen durch Aussalzen und Filtrieren oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach
- 20 teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung verzichtet werden und die Farbstoffe enthaltenden Reaktionsmischungen durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen, eventuell Feuchthaltemitteln, Konservierungsmittel und gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels
- 25 Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstofflösungen überführt werden. Alternativ können die Farbstoffe auch als Presskuchen (gegebenenfalls auch in Flush-Verfahren) oder als Pulver eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in möglichst salzfreier Form, d.h. frei von NaCl oder anderen üblichen anorganischen Salzen, die bei der Synthese der
- 30 Farbstoffe entstanden sind, eingesetzt.

Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete anorganische Basen sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid,

Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und Ammoniak. Geeignete organische Basen sind beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylaminoethanol, N,N-Dimethyl-  
5 aminoethanol, N-Phenylaminopropanol, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethylhexylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Polyethylenimin.

Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete Feuchthaltemittel sind  
10 beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff,  $\epsilon$ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Natrium-Xylolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat und Natrium-Butylmonoglykolsulfat.

15 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen eignen sich besonders zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere von Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis für das Ink-Jet-Druckverfahren, sowie für solche Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten oder auf Mikroemulsionen basieren, aber auch für sonstige Druck-, Vervielfältigungs-,  
20 Markierungs-, Schreib-, Zeichen-, Stempel- oder Registrierverfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Aufzeichnungsflüssigkeiten, die eine erfindungsgemäße Farbstoffmischung und gegebenenfalls andere Farbmittel zum Nuancieren enthalten. Solche Nuancierfarbmittel sind zweckmäßigerweise in  
25 einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit, enthalten.

Die Zusammensetzung der Aufzeichnungsflüssigkeit muss dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden.

30

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,1 bis 50 Gew.-% der besagten Mischung der Farbstoffe (1) und (2), oder (1) und (3), und ggf. der Nuancierfarbmittel, gerechnet als Trockengewicht,

- 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,5 bis 15 Gew.-% der besagten Farbstoffmischung, gerechnet als Trockengewicht, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel; in einer anderen bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis 15 Gew.-% der besagten Farbstoffmischung, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel.
- 5
- 10 Zur Herstellung der Aufzeichnungsflüssigkeiten benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt. Bei den in den Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösemitteln und/oder Feuchthaltemitteln kann es sich um ein organisches Lösemittel oder um ein Gemisch derartiger Lösemittel handeln, wobei mit Wasser mischbare Lösemittel bevorzugt sind. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige
- 15 Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol,
- 20 Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon,
- 25 Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol,  $\epsilon$ -Caprolactam.
- Weiter können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche
- 30 Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als

Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit. Des weiteren können Lichtschutzmittel enthalten sein.

Weiterhin können Amine, wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin, zur Erhöhung des pH-Wertes der Aufzeichnungsflüssigkeit enthalten sein, normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.

- 5
- 10 Den Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Druckverfahren können je nach Ausführungsform dieses Druckverfahrens, z.B. als Continuous-Jet-, Intermittent-Jet-, Impuls-Jet- oder Compound-Jet-Verfahren, noch weitere Additive, z.B. zur Pufferung des pH-Wertes, zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärme, des thermischen Expansionskoeffizienten und der
- 15 Leitfähigkeit, zugesetzt werden.

Bei der Lagerung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten tritt keine Abscheidung von Niederschlägen auf, welche zu unscharfen Druckbildern oder zur Verstopfung von Düsen führt.

- 20 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten liegen hinsichtlich Viskosität und Oberflächenspannung in den für Ink-Jet-Verfahren geeigneten Bereichen. Sie liefern Druckbilder hoher optischer Dichte mit ausgezeichneter Licht- und Wasserechtheit.

- 25 Desweiteren kann die erfindungsgemäße Magenta-Farbstoffmischung als Tinten-Set in Kombination mit Schwarz-, Gelb- und/oder Cyan-Farbmitteln eingesetzt werden. Bei den Gelb- und Cyan-Tönen handelt es sich sowohl um Farbstoffe, wie z.B. die C.I. Farbstoffe Acid Yellow 17, C.I. Acid Yellow 23, C.I. Direct Yellow 86, C.I. Direct Yellow 98, C.I. Direct Yellow 132, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Acid Blue
- 30 9, C.I. Direct Blue 199, als auch um Pigmente, wie C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15, C.I.

Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:4. Bei den Schwarztönen handelt es sich bevorzugt um C.I. Food Black 1 und 2, C.I. Direct Black 168, C.I. Direct Black 195, C.I. Reactive Black 8, C.I. Reactive Black 31, C.I. Sol.Sulfur Black 1, Carbon Black.

- 5 Bei den Reaktivfarbstoffen können auch mit Nucleophilen abreagierte Farbstoffe in Tinten-Sets eingesetzt werden.

- Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Einkomponenten- und  
10 Zweikomponentenpulvertönern, Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie anderen Spezialtonern geeignet.

- Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol- Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-,  
15 Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

- Des weiteren sind erfindungsgemäße Farbstoffmischungen als Farbmittel in Pulver  
20 und Pulverlacken geeignet, insbesondere in triboelektrisch oder elektrostatisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

- Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze carboxyl- und hydroxyl-  
25 gruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethane- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

- 30 Außerdem sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung (P. Gregory "Topics in Applied Chemistry: High Technology Applications of Organic

Colorants" Plenum Press, New York 1991, Seite 15-25), sowie als Farbmittel in Electronic Inks für sogenannte "Electronic Newspapers" geeignet.

Auch in den vorstehend beschriebenen Anwendungsgebieten können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zusätzlich mit anderen Farbstoffen und/oder Pigmenten nuanciert werden, wie z.B. mit C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95 und 227; C.I. Acid Red 1, 8, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245 und 289; C.I. Pigment Red 57:1, 122, 146, 176, 184, 185 und 269.

In den nachstehenden Beispielen wird die Lichtechtheit nach DIN 54003 (blaue Wollskala) bestimmt. Dabei bedeutet 1 sehr gering, 2 gering, 3 mäßig, 4 ziemlich gut, 5 gut, 6 sehr gut.

#### Beispiel 1: Herstellung des Farbstoffs (1)

##### 15 a) Diazotierung der Aminkomponente (4)

16,67 g (0,05 mol) der Aminkomponente (4) (R = Methyl, Y = H) werden in 20 ml 10N Salzsäure eingetragen, mit 20 ml salzfreiem Wasser versetzt und 30 min gerührt. Anschließend stellt man mit 20 g Eis die Temperatur auf 0 bis 5°C ein und gibt innerhalb von 1,5 h 3,62 g Natriumnitrit zu und rührt für 3 h bei 5 bis 8°C. Der Überschuß an Nitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt.

##### b) Kupplung zum Monoazofarbstoff (6)

17,41 g (0,05 mol) des Kupplungsbausteins (5) (M = Na) werden in 60 ml salzfreiem Wasser angerührt und mit 10N Natronlauge auf pH 6 bis 9 gestellt und mit 25 g Eis versetzt. Zu dieser Lösung wird die unter a) hergestellte Reaktionsmischung zugetropft, der pH-Wert mit Soda gehalten und solange gerührt, bis die Umsetzung quantitativ erfolgt ist.

Alternativ kann der Kupplungsbaustein auch zur Diazo-Lösung getropft, oder die beiden Reaktionspartner kontinuierlich in den erforderlichen Molverhältnissen zusammengemischt werden.

c) Entmethylierende Kupferung

Die in b) erhaltene Farbstofflösung wird mit 10N Salzsäure auf pH 3-5 eingestellt, mit 12,98 g (0,052 mol) Kupfersulfat x 5H<sub>2</sub>O und mit 11,3 g Natriumacetat versetzt und bei 95°C 48 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die

- 5 Reaktionslösung mit Na-Thiosulfat x 5H<sub>2</sub>O versetzt und 4 h bei 90°C gerührt. Abschließend wird die Farbstofflösung filtriert.

Alternativ kann die Metallierung auch in einem Druckreaktor oder nach dem in Beispiel 2d) beschriebenen Verfahren erfolgen.

10 c) Umsetzung mit Diethanolamin

15,77 g (0,15 mol) Diethanolamin werden in 50 ml entsalztem Wasser gelöst zur Farbstofflösung gegeben. Dann stellt man den pH mit 10N Natronlauge auf 9-10, erhitzt auf 60°C für 30 min und erhält so den Farbstoff (1) in gelöster Form.

15 Beispiel 2 Herstellung des Farbstoffs (1):

a) Reaktion des Amins (4) mit Diethanolamin

16,67 g (0,05 mol) der Aminkomponente (4) werden in 50 ml entsalztem Wasser gelöst und bei pH 8,5-10 mit 5,78 g (0,055 mol) Diethanolamin versetzt. Die

- 20 Temperatur wird für 1 h auf 60°C angehoben.

b) Diazotierung der Aminkomponente (8)

Zu der unter a) erhaltenen Reaktionslösung werden 25 ml 10N Salzsäure und 20 ml Wasser gegeben. Nach 30 minütigem Rühren wird durch Zugabe von 25 g

- 25 Eis auf 0-5°C gekühlt und innerhalb von 1,5 h 3,62 g Natriumnitrit zugegeben. Man rührt für 3 h bei 5-8°C und entfernt dann den Überschuss Nitrit mit Aminosulfon.

c) Kupplung zum Monoazofarbstoff (9)

17,41 g (0,05 mol) des Kupplungsbausteins (5) (M = Na) werden in 60 ml

- 30 salzfreiem Wasser angerührt und mit 10N Natronlauge auf pH 6-9 gestellt und mit 25 g Eis versetzt. Zu dieser Lösung wird die unter b) hergestellte Reaktionsmischung zugetropft, der pH-Wert mit Soda gehalten und solange gerührt, bis die Umsetzung vollständig erfolgt ist.



Alternativ kann der Kupplungsbaustein auch zur Diazo-Lösung getropft werden.

d) Entmethylierende Kupferung

- 12,98 g (0,052 mol) Kupfersulfat x 5H<sub>2</sub>O werden in 20 ml entsalztem Wasser  
5 gelöst und mit 20,8 ml Ammoniak (25 %ig) versetzt und für 10 min auf 60°C erhitzt.  
Zu der aus c) erhaltenen Farbstofflösung gibt man 12,3 g (0,117 mol)  
Diethanolamin (99 %ig) und fügt dann die Kupferkomplexlösung zu. Anschließend  
wird bei pH 9-10 für 3 h auf 90°C erhitzt und der Umsatz mit DC kontrolliert. Das  
überschüssige ionogene Kupfer wird durch Zugabe von Na-Thiosulfat x 5H<sub>2</sub>O und  
10 Erhitzen auf 90°C für 4 h durch abschließende Filtration entfernt.

Beispiel 3: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

- Man stellt jeweils eine 10 gew.-%ige salzfreie wässrige Lösung des Farbstoffes mit  
15 der allgemeinen Formel (1) (mit R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH und  
Y = H; SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> ist in meta-Stellung zur Azobrücke) und der Formel (2) (mit R<sup>1</sup> =  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> = SO<sub>3</sub>M, R<sup>9</sup> = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bekannt als C.I. Reactive Red 180) her.  
Anschließend werden bei Raumtemperatur 1500 ml der Farbstoff-Lösung (1) mit  
498 ml der Farbstoff-Lösung (2) gemischt. Zusätzlich werden zum Nuancieren 2 ml  
20 einer 1 gew.-%igen C.I. Acid Red 186-Lösung untergerührt. Die so erhaltene  
Farbstofflösung wird mit 4 g ®Proxel GXL konserviert.

Absorptionsspektrum in Wasser: λ<sub>max</sub> = 519 nm;

Lichteinheit: 5 (blaue Wollskala);

- Lagerstabilitätstest: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie  
25 10 Tage bei -20°C; Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 4: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

- Man mischt 2000 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit  
30 der allgemeinen Formel (1) (mit R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M  
und Y = H; SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 498 ml einer ebenfalls  
entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von C.I. Reactive Red 180. Zur Konservierung  
der Farblösung werden 0,2 Vol.-% ®Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser:  $\lambda_{\max} = 522 \text{ nm}$ ;

Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C.

- 5    Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

#### Beispiel 5:    Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

- 10    Zu 1000 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (1) (mit  $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$  und  $Y = \text{H}$ ;  $\text{SO}_2\text{R}^1$  ist in meta-Stellung zur Azobrücke), gibt man 10ml einer ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von C.I. Reactive Red 180. Der pH-Wert der Lösung wird auf 3,5-4,5 eingestellt. Die Farbstofflösung wird mit 0,2 Vol-% Proxel GXL konserviert.

- 15    Absorptionsspektrum in Wasser:  $\lambda_{\max} = 517 \text{ nm}$ ;

Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 4 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C.

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

20

#### Beispiel 6:    Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

- 25    Man stellt jeweils eine 10 gew.-%ige salzfreie wässrige Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (1) (mit  $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  und  $Y = \text{H}$ ;  $\text{SO}_2\text{R}^1$  ist in meta-Stellung zur Azobrücke) und der Formel (3), bekannt als C.I. Acid Red 52 her. Anschließend werden bei Raumtemperatur 1500 ml der Farbstoff-Lösung mit 498 ml der Acid Red 52-Lösung gemischt. Zusätzlich werden zum Nuancieren 2 ml einer 1 gew.-%igen C.I. Acid Red 186-Lösung untergerührt. Die so erhaltene Farbstofflösung wird mit 4 g <sup>®</sup>Proxel GXL konserviert.

- 30    Absorptionsspektrum in Wasser:  $\lambda_{\max} = 533 \text{ nm}$ ;

Lichtechtheit: 5 (blaue Wollskala);

Lagerstabilitätstest: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C;

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 7: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

Man mischt 2000 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit  
5 der allgemeinen Formel (1) (mit  $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$   
und  $Y = \text{H}$ ;  $\text{SO}_2\text{R}^1$  ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 498 ml einer ebenfalls  
entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von C.I. Acid Red 52. Zur Konservierung der  
Farblösung werden 0,2 Vol-% <sup>®</sup>Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser:  $\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$ ;

10 Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage  
bei -20°C.

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

15 Beispiel 8: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

Man mischt 2000 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit  
der allgemeinen Formel (1) (mit  $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  und  $Y$   
= H;  $\text{SO}_2\text{R}^1$  ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 498 ml einer ebenfalls  
20 entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von C.I. Acid Red 52. Zur Konservierung der  
Farblösung werden 0,2 Vol-% <sup>®</sup>Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser:  $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$ ;

Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage  
25 bei -20°C.

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 9: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

30 Man mischt 2000 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit  
der allgemeinen Formel (1) (mit  $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  und  
 $Y = \text{H}$ ;  $\text{SO}_2\text{R}^1$  ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 498 ml einer ebenfalls

entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von C.I. Reactive Red 180. Zur Konservierung der Farblösung werden 0,2 Vol-% <sup>®</sup>Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser:  $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$ ;

Lichtechtheit: 5;

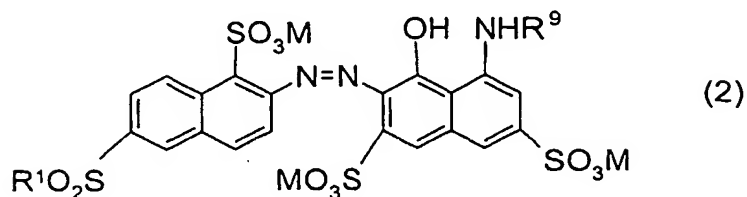
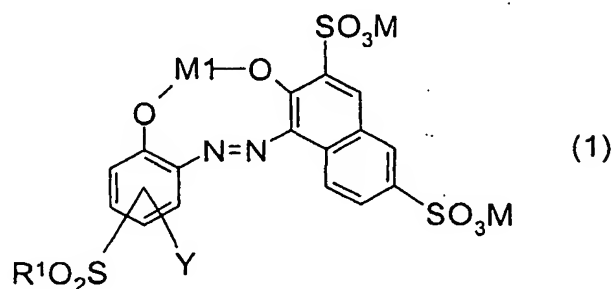
- 5 Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C.

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

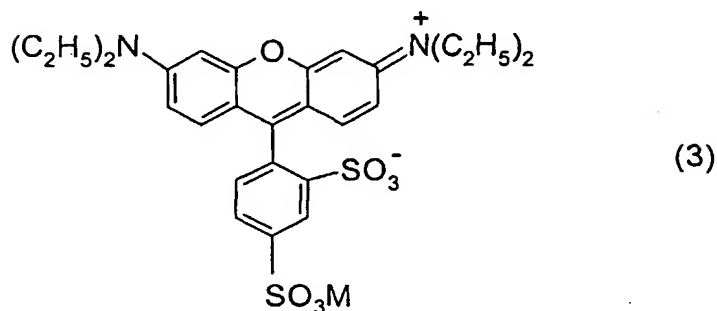
## Patentansprüche:

- 1) Farbstoffmischung, bestehend im wesentlichen aus einem Farbstoff der Formel (1) und einem Farbstoff der Formel (2) oder (3)

5



10



worin

- 15 Y H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy;  
 R<sup>1</sup> OM, CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>2</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SR<sup>5</sup> oder  
 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup> bedeutet,  
 R<sup>2</sup> H, SO<sub>3</sub>M, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH,  
 NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes oder unsubstituiertes, verzweigtes

oder unverzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl; (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Acyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, OH, NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, oder 5-10-gliedrige Heterocyclen mit 1 bis 4 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, darstellen;

- 5 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes oder unsubstituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Acyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, Halogen, NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, darstellen;

R<sup>5</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes oder unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Acyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, Halogen, NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, darstellt;

- 15 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder für durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, OH, NH<sub>2</sub>, COOCH<sub>3</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl steht;

R<sup>9</sup> für H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, ein durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl; (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Acyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, Halogen, NH<sub>2</sub>, COOM und SO<sub>3</sub>M substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, steht,

M1 für Cu, Co, Ni, Fe, Cr oder 2/3 Al steht; und

- M für Wasserstoff, ein einwertiges Metall-Kation, ein Äquivalent eines mehrwertigen Metall-Kations oder ein gegebenenfalls mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, Benzyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl substituiertes Ammoniumion steht.

2) Farbstoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

- 30 M für Wasserstoff, Natrium, Lithium oder Kalium steht.

3) Farbstoffmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy steht.

- 4) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
 $R^1$  für OH,  $CH=CH_2$ ,  $CH_2CH_2OR^2$  oder  $CH_2CH_2NR^3R^4$  steht.
- 5) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
 $R^2$  für Wasserstoff,  $SO_3M$ , Methyl, Ethyl, Acetyl, Phenyl, Chlorphenyl, Phenylsulfonsäure, Morpholinyll oder Pyridinyll steht.
- 6) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
 $R^9$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Acetyl, Benzoyl, Phenyl oder mit Halogen, COOM oder  $SO_3M$  substituiertes Phenyl oder Benzoyl steht.
- 7) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis zwischen den Farbstoffen der Formel (1) und (2), sowie (1) und (3), bezogen auf Trockengewichte, 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:10, ist.
- 8) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (1) C.I. Reactive Red 23, der Farbstoff der Formel (2) C.I. Reactive Red 180 und der Farbstoff der Formel (3) C.I. Acid Red 52 ist.
- 9) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Nuancierfarbmittel aus der Gruppe C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 1, 8, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245 und 289; C.I. Reactive Red 21, 22, 35, 63, 106, 107, 112, 113, 114, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 137, 160, 161, 174; C.I. Pigment Red 122, 176, 184, 185 und 269 enthalten ist.
- 10) Verfahren zur Herstellung einer Farbstoffmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbstoffe der

Formeln (1) und (2), bzw. (1) und (3) und ggf. das Nuancierfarbmittel in Form der trockenen Pulver, ihrer Lösungen, wasser- oder lösemittelfeuchten Presskuchen oder Masterbatche miteinander mischt.

- 5     11)    Verwendung einer Farbstoffmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, zur Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf einem Aufzeichnungsmedium und zum Färben von Papier oder Zellstoff in der Masse.
- 10    12)    Aufzeichnungsflüssigkeit, enthaltend eine Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
- 15    13)    Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 12, bestehend im wesentlichen aus 0,1 bis 50 Gew.-% der Farbstoffmischung, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel.
- 20    14)    Verwendung der Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 12 oder 13 als Ink-Jet-Tinte.
- 15)    Tintenset, bestehend aus einer magentafarbenen Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 12 oder 13, einer schwarzen Aufzeichnungsflüssigkeit, einer gelben Aufzeichnungsflüssigkeit und/oder einer cyanfarbenen Aufzeichnungsflüssigkeit.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/01436

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B45/16 C09B45/18 C09B45/20 C09B45/22 C09B62/503  
C09B11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 32933 A (KOERTE KLAUS ; CLARIANT FINANCE BVI LTD (VG)) 12 September 1997 (1997-09-12) page 1 -page 2; examples	1-15
A	WO 00 09615 A (KOERTE KLAUS ; CLARIANT INT LTD (CH); CLARIANT FINANCE BVI LTD (GB)) 24 February 2000 (2000-02-24) page 2; examples	1-15
A	US 4 058 515 A (STINGL HANS ALFRED ET AL) 15 November 1977 (1977-11-15) column 2; examples	1-15
A	DD 236 336 A (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, GER. DEM. REP.) 4 June 1986 (1986-06-04) page 2	1-15
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2002

Date of mailing of the international search report

17/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fazzi, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01436

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 345 122 A (ERNST HOYER ET AL) 3 October 1967 (1967-10-03) examples ---	1-15
A	US 3 788 801 A (HILLE E ET AL) 29 January 1974 (1974-01-29) examples ---	1-15
A	WO 94 05688 A (APPLIED BIOSYSTEMS) 17 March 1994 (1994-03-17) the whole document -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01436

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9732933	A	12-09-1997	AU 712083 B2	28-10-1999
			AU 1807097 A	22-09-1997
			BR 9702116 A	26-01-1999
			CA 2217854 A1	12-09-1997
			DE 69700237 D1	01-07-1999
			DE 69700237 T2	04-11-1999
			EP 0824571 A1	25-02-1998
			ES 2133013 T3	16-08-1999
			WO 9732933 A1	12-09-1997
			JP 11504680 T	27-04-1999
			US 5853431 A	29-12-1998
WO 0009615	A	24-02-2000	AU 5061399 A	06-03-2000
			BR 9909564 A	19-12-2000
			CA 2321767 A1	24-02-2000
			CN 1320142 T	31-10-2001
			EP 1104445 A1	06-06-2001
			WO 0009615 A1	24-02-2000
US 4058515	A	15-11-1977	US 4125368 A	14-11-1978
			CH 583286 A5	31-12-1976
			DE 2327109 A1	13-12-1973
			GB 1419347 A	31-12-1975
			JP 49050023 A	15-05-1974
DD 236336	A	04-06-1986	DD 236336 A1	04-06-1986
US 3345122	A	03-10-1967	DE 1256623 B	21-12-1967
			BE 652074 A	22-02-1965
			CH 419046 A	30-04-1966
			FR 1411270 A	17-09-1965
			GB 1034876 A	06-07-1966
US 3788801	A	29-01-1974	DE 2143750 A1	08-03-1973
			CH 571101 B5	31-12-1975
			CH 1273472 A	13-06-1975
			FR 2151045 A1	13-04-1973
			GB 1398398 A	18-06-1975
			IT 968372 B	20-03-1974
			JP 48033183 A	08-05-1973
			JP 49041149 B	07-11-1974
WO 9405688	A	17-03-1994	DE 69324494 D1	20-05-1999
			DE 69324494 T2	23-09-1999
			EP 0658167 A1	21-06-1995
			JP 8505121 T	04-06-1996
			WO 9405688 A1	17-03-1994
			US 6096723 A	01-08-2000
			US 5654442 A	05-08-1997
			US 6403812 B1	11-06-2002
			US 5885778 A	23-03-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01436

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B45/16 C09B45/18 C09B45/20 C09B45/22 C09B62/503  
C09B11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 97 32933 A (KOERTE KLAUS ;CLARIANT FINANCE BVI LTD (VG)) 12. September 1997 (1997-09-12) Seite 1 -Seite 2; Beispiele ---	1-15
A	WO 00 09615 A (KOERTE KLAUS ;CLARIANT INT LTD (CH); CLARIANT FINANCE BVI LTD (GB)) 24. Februar 2000 (2000-02-24) Seite 2; Beispiele ---	1-15
A	US 4 058 515 A (STINGL HANS ALFRED ET AL) 15. November 1977 (1977-11-15) Spalte 2; Beispiele ---	1-15
A	DD 236 336 A (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, GER. DEM. REP.) 4. Juni 1986 (1986-06-04) Seite 2 ---	1-15
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Fazzi, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01436

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 3 345 122 A (ERNST HOYER ET AL) 3. Oktober 1967 (1967-10-03) Beispiele ---	1-15
A	US 3 788 801 A (HILLE E ET AL) 29. Januar 1974 (1974-01-29) Beispiele ---	1-15
A	WO 94 05688 A (APPLIED BIOSYSTEMS) 17. März 1994 (1994-03-17) das ganze Dokument -----	1-15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01436

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9732933 A	12-09-1997	AU 712083 B2	28-10-1999
		AU 1807097 A	22-09-1997
		BR 9702116 A	26-01-1999
		CA 2217854 A1	12-09-1997
		DE 69700237 D1	01-07-1999
		DE 69700237 T2	04-11-1999
		EP 0824571 A1	25-02-1998
		ES 2133013 T3	16-08-1999
		WO 9732933 A1	12-09-1997
		JP 11504680 T	27-04-1999
		US 5853431 A	29-12-1998
WO 0009615 A	24-02-2000	AU 5061399 A	06-03-2000
		BR 9909564 A	19-12-2000
		CA 2321767 A1	24-02-2000
		CN 1320142 T	31-10-2001
		EP 1104445 A1	06-06-2001
		WO 0009615 A1	24-02-2000
US 4058515 A	15-11-1977	US 4125368 A	14-11-1978
		CH 583286 A5	31-12-1976
		DE 2327109 A1	13-12-1973
		GB 1419347 A	31-12-1975
		JP 49050023 A	15-05-1974
DD 236336 A	04-06-1986	DD 236336 A1	04-06-1986
US 3345122 A	03-10-1967	DE 1256623 B	21-12-1967
		BE 652074 A	22-02-1965
		CH 419046 A	30-04-1966
		FR 1411270 A	17-09-1965
		GB 1034876 A	06-07-1966
US 3788801 A	29-01-1974	DE 2143750 A1	08-03-1973
		CH 571101 B5	31-12-1975
		CH 1273472 A	13-06-1975
		FR 2151045 A1	13-04-1973
		GB 1398398 A	18-06-1975
		IT 968372 B	20-03-1974
		JP 48033183 A	08-05-1973
		JP 49041149 B	07-11-1974
WO 9405688 A	17-03-1994	DE 69324494 D1	20-05-1999
		DE 69324494 T2	23-09-1999
		EP 0658167 A1	21-06-1995
		JP 8505121 T	04-06-1996
		WO 9405688 A1	17-03-1994
		US 6096723 A	01-08-2000
		US 5654442 A	05-08-1997
		US 6403812 B1	11-06-2002
		US 5885778 A	23-03-1999